

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-166875

(43)Date of publication of application : 24.06.1997

(51)Int.Cl.

G03F 7/095

G03F 7/00

G03F 7/32

(21)Application number : 08-262106

(71)Applicant : BASF LACKE &amp; FARBEN AG

(22)Date of filing : 02.10.1996

(72)Inventor : LOERZER THOMAS  
SANDIG HARTMUT DR  
GOFFING FRIEDRICH DR  
LEINENBACH ALFRED  
NISMUELLER HANS-JUERGEN

(30)Priority

Priority number : 95 19536805 Priority date : 02.10.1995 Priority country : DE

(54) MULTILAYERED RECORDING ELEMENT ADEQUATE FOR PRODUCTION OF FLEXOGRAPHIC PRINTING PLATE BY DIGITAL INFORMATION TRANSMISSION AND PRODUCTION OF FLEXOGRAPHIC PRINTING PLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To minimize the increase in color tone values for production of a flexographic printing plate by digital information transmission.

SOLUTION: The layers crosslinkable by chemical rays are so formed as to be made washable away by a developer after exposure according to images and are formed of a mixture composed of at least one elastomer binders, copolymerizable ethylenic unsatd. org. compds., photoinitiators or photoinitiator systems and other assistants at need. The layers which are sensitive to IR rays are formed as the layers contg. at least one particulate materials having high absorbance in a wavelength range of 750 to 20000nm in film forming binders which are soluble or dispersible in the developer and have elastomer characteristics. The layers are so formed as to have an optical density of  $\geq 2.5$  within the chemical ray range.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.06.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-166875

(43)公開日 平成9年(1997)6月24日

(51)IntCl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/095			G 0 3 F 7/095	
7/00	5 0 2		7/00	5 0 2
7/32			7/32	

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平8-262106	(71)出願人	390035688
(22)出願日	平成8年(1996)10月2日		ベー・アー・エス・エフ、ラッケ、ウン ト、ファルベン、アクチエンゲゼルシャフ ト
(31)優先権主張番号	1 9 5 3 6 8 0 5 . 3		BASF LACKE & FARBEN
(32)優先日	1995年10月2日		AKTIENGESELLSCHAFT
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)		ドイツ連邦共和国、4400、ミュンスター、 マクスーヴィンケルマンンシュトラッセ、 80
		(72)発明者	トーマス、レルツァー ドイツ、76829、ランダウ、アム、シュレ セル、14
		(74)代理人	弁理士 田代 蒸治 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 デジタル情報伝達によるフレキシ印刷板の製造に適当な多層記録素子、およびフレキシ印刷板の製造法

(57)【要約】

【課題】 デジタル情報伝達によるフレキシ印刷板の製造のための色調値の増加が僅かである多層記録素子。

【解決手段】 化学線によって架橋可能である層が、画像に応じての露光後に現像液によって洗浄除去可能であり、かつ少なくとも1つのエラストマー系結合剤と、共重合可能なエチレン性不飽和有機化合物と、光開始剤または光開始剤系と、必要に応じて他の助剤との混合物からなり、I R線に対して敏感である層が、現像液中で可溶性または分散性でありかつエラストマー特性を有する被膜形成結合剤中に750~20000nmの波長範囲内で高い吸光度を有する少なくとも1つの微粒状物質を含有する層であり、かつこの層が、化学線範囲内で2.5以上の光学濃度を有している

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 寸法的に安定な支持体の上に順次粘着促進層によって寸法的に安定な支持体に結合されていてよくかつ化学線によって架橋可能である層（A）、IR線に対して敏感である層（B）および必要に応じて剥離可能な被覆シートを有している、デジタル情報伝達によるフレキシ印刷板の製造に相当である多層記録素子において、化学線によって架橋可能である層（A）が、画像に応じての露光後に現像液によって洗い出し可能であり、かつ少なくとも1種のエラストマー結合剤と、共重合可能なエチレン性不飽和有機化合物と、光開始剤または光開始剤組成物と、必要に応じて他の助剤との混合物から主に構成され、IR線に対して敏感である層（B）が、現像液中で可溶性または分散性でありかつエラストマー特性を有する被膜形成結合剤中に750～20000nmの波長範囲内で高い吸光度を有する少なくとも1つの微粒状物質を含有する層であり、層（B）が、化学線範囲内で2.5以上の光学濃度を有していることを特徴とする、デジタル情報伝達によるフレキシ印刷板の製造に相当な多層記録素子。

【請求項2】 水またはアルコール／水混合物が層

（A）および層（B）の双方のための現像液として適当である、請求項1記載の記録素子。

【請求項3】 有機溶剤または溶剤混合物が層（A）および層（B）の双方のための現像液として適当である、請求項1記載の記録素子。

【請求項4】 有機溶剤または溶剤混合物が層（A）のための現像液として適当であり、かつ水またはアルコール／水混合物が層（B）のための現像液として適当である、請求項1記載の記録素子。

【請求項5】 フレキシ印刷板を製造する方法において、IR線に対して敏感でありかつ請求項1に記載された多層記録素子中に存在する層（B）をIRレーザーを用いてデジタルデータセットにより画像に応じてパターン化し、こうしてその下にある層（A）の上にマスクを製造し、次いで層（A）を後の印刷部分で化学線への全面露光によって架橋させ、その後に層（B）を現像液中に分散させるかまたは溶解し、層（A）の未架橋の画像部分を同じかまたは別の現像液中で現像することを特徴とする、フレキシ印刷板の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、寸法的に安定な支持体の上の他の層の上面上に1つの層が配置されており、粘着促進層によって寸法的に安定な支持体に結合されていてよくかつ化学線によって架橋可能である層、IR線に対して敏感である層および必要に応じて剥離可能な被覆シートを有している、デジタル情報伝達によるフレキシ印刷板の製造に相当である多層記録素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 フレキシ印刷板は、寸法的に安定な支持体、例えばポリエチレンテレフタレートフィルムまたはアルミニウムシートに塗布されている光重合可能な感光層からなる。更に、ラミネートにしっかりと結合を備えさせるために、これらの層の間には、粘着促進層が塗布されていてもよい。更に、剥離層も光重合可能な感光層上に存在していてもよい。この剥離層は、その下にある光重合可能な感光層が、写真のネガを上面上に置いた際に真空印刷枠中に存在する空気が均一に除去され得ず、所謂露光時の真空誤差を生じてしまう程に粘着性である場合には常に必要とされる。

【0003】 写真のネガ中に含まれている情報は、写真のネガを上面上に置き、空気を真空枠により除去し、かつ全面露光を実施することによって前記の光重合可能な感光層に伝達される。その後の現像過程において、光重合されなかった部分は、適当な現像液によって除去され；光重合可能な画像部分は、不溶性であり、こうしてレリーフ構造を形成する。現像液は、使用される光重合可能な層に一致されていなければならない。必要に応じて使用される剥離層にも一致されていなければならない。結合剤の種類に応じて、適当な現像剤は、一般にペルクロロエチレンとアルコールとの混合物、炭化水素とアルコールとの混合物、純粋な水、または水と水中で可溶の成分、例えば炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、クエン酸、酪酸、界面活性剤等との混合物である。現像過程には、膨潤したレリーフ層から現像液を除去するための乾燥過程が続く。感光性材料に応じて、板は後処理過程を必要とすることができる。従って、幾つかの印刷板の場合には、印刷板を完全に硬化させるために、全面的後露光も必要とされる。更に、例えばスチレン／ブタジエン（イソプレン）ブロック共重合体を基礎とする印刷板の場合には、表面は、UV後処理によって粘着しないようにさせることもできる。

【0004】 本明細書中に記載された方法の場合、情報は、写真のネガを介して伝達される。公知技術によれば、写真のネガは、感光膜をプロッターにより露光し、その後に現像することによって製造することができる。現在、膜へ伝達される情報は、デジタル化されたデータセットに由来するものである。従って、迂回路なしに写真のネガを介してフレキシ印刷板を製造することが望ましい。よりいっそう短い製造時間とともに、膜現像の間の化学的湿式法は、もはや必要とされないであろう。その上、写真のネガの幾何学的寸法は、温度および大気湿分により変化する可能性があり、このことは、完成されたフレキシ印刷板において見当合せの問題を生じ得る。それというのも、相応する光重合可能な感光層を露光した場合には、写真のネガの情報は、1：1の投影として伝達されるからである。

【0005】 写真のネガを必要としないデジタル法は、

久しく公知である。

【0006】例えば、米国特許第4555471号明細書には、光重合可能な板に直接に塗布することができるマスク膜が記載されている。レーザー露光により、熱変色系を有するマスク膜の光学濃度は、影響を及ぼされ、こうしてネガは、製造されることができる。

【0007】更に、欧州特許出願公開第0001138号公報には、不堅牢ネガを形成させながら平版印刷板を製造するための方法が記載されている。

【0008】ドイツ特許出願公開第4117127号公報には、インキジェットプリンターまたは電子写真プリンターを使用することにより、画像マスクを感光性記録素子上に製造する方法が記載されている。このドイツ特許出願公開公報に記載の欠点は、高品質が要求されるフレキソ中間色調の印刷にとって分解能の精密さが不十分であることにある。

【0009】WO-94/03839には、感光性記録素子をIRレーザーによりパターン化し、こうして画像マスクを製造するような1つの方法が記載されている。この場合、感光性記録素子は、支持体、感光層、IR光に対して敏感でありかつ化学線に対して不透明である層およびシートからなる。IRレーザーでの露光時に、IR光に対して敏感な層の露光された部分は、その上にあるシートに固着され、かつこのシートを剥離することによって除去することができる。こうして、感光性記録層上の画像マスクは、得られる。この場合の欠点は、機械的な保護を得ることをも意図しているシートの中の損傷、例えば掻き傷により、欠陥のある情報伝達をまねくことである。

【0010】米国特許第5262275号明細書には、フレキソ印刷板にデジタル法でIRレーザーをも用いることにより画像を備えさせるような1つの方法が記載されている。記録素子は、支持体、感光層、遮断層およびIR光に対して敏感でありかつ化学線に対して不透明である層からなる。IR光に対して敏感である層は、直接にIRレーザーにより書き込まれ、この場合IR光に対して敏感な材料は、記録された部分で蒸発され、こうしてこの部分は、化学線に対して透明になる。なお存在する遮断層は、光重合可能な層の表面上に残存する。

【0011】この遮断層は、空中酸素が光重合の間に光重合可能な層中へ侵入することを阻止し、ひいては露光時間を向上させることを意図するものである。更にまた、この露光過程の結果は、この遮断層が存在しない記録素子と比較してよりいっそう簡単に再現可能であるはずである。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、デジタル情報伝達によるフレキソ印刷板の製造に相当であり、よりいっそう簡単な方法で製造しかつ処理することができ、かつ印刷の間の色調値の僅かな増加によって区

別される多層記録素子を得ることである。

【0013】

【課題を解決するための手段】意外なことに、この課題は、新規の層構造によって解決されることが見い出された。

【0014】本発明は、寸法的に安定な支持体の上の他の層の上面上に1つの層が配置されており、粘着促進層によって寸法的に安定な支持体に結合されていてよくかつ化学線によって架橋可能である層(A)、IR線に対して敏感である層(B)および必要に応じて剥離可能な被覆シートを有している、デジタル情報伝達によるフレキソ印刷板の製造に相当である多層記録素子に関し、この記録素子は、化学線によって架橋可能である層(A)が、画像に応じての露光後に現像液によって洗浄除去可能であり、かつ本質的に少なくとも1つのエラストマー系結合剤と、共重合可能なエチレン性不飽和有機化合物と、光開始剤または光開始剤系と、必要に応じて他の助剤との混合物からなり、IR線に対して敏感である層(B)が、現像液中で可溶性または分散性でありかつエラストマー特性を有する被膜形成結合剤中に750~2000nmの波長範囲内で高い吸光度を有する少なくとも1つの微粒状物質を含有する層であり、層(B)が、化学線範囲内で2.5以上の光学濃度を有していることによって特徴付けられる。

【0015】本発明による記録素子の好ましい実施態様には、水またはアルコール/水混合物が現像液として層(A)および層(B)の双方に相当であるか、有機溶剤または溶剤混合物が層(A)および層(B)の双方に相当であるか、または有機溶剤または溶剤混合物が現像液として層(A)に相当でありかつ水または水/アルコール混合物が現像液として層(B)に相当であることが確かに含まれている。

【0016】更に、本発明は、フレキソ印刷板を製造する方法に関し、この方法は、IR線に対して敏感でありかつ多層記録素子中に存在する層(B)をIRレーザーを用いてデジタルデータセットにより画像に応じてパターン化し、こうしてその下にある層(A)の上にマスクを製造し、次いで層(A)を後の印刷部分で化学線への全面露光によって架橋させ、その後に層(B)を現像液中に分散させるかまたは溶解し、層(A)の未架橋の画像部分を同じかまたは別の現像液中で現像することによって特徴付けられる。

【0017】新規の記録素子は、デジタル情報伝達に極めて有用である。

【0018】適当な寸法的に安定な支持体は、フレキソ印刷板の製造に通常使用されるものである。

【0019】適当な寸法的に安定な支持体の例は、板、シートおよび金属、例えば鋼、アルミニウム、銅もしくはニッケルまたはプラスチック、例えばポリエチレンテ

ドおよびポリカーボネート、織布および不織布、例えばガラス繊維織物、ならびにガラス繊維およびプラスチックからなる複合材料の円錐スリーブまたは円筒状スリーブである。

【0020】特に好適な寸法的に安定な支持体は、寸法的に安定な支持体用シート、例えばポリエチレンまたはポリエステルシート、殊にポリエチレンテレフタレートシートである。この支持体用シートは、一般に50~500 $\mu$ m、有利に75~400 $\mu$ m、例えば約125 $\mu$ mの厚さである。

【0021】この支持体用シートは、支持体用シートの感光性記録層に対向する側で薄い粘着促進層、例えば厚さ1~5 $\mu$ mの層で被覆されていよい。この粘着促進層は、例えばポリカーボネートと、フェノキシ樹脂と、多価イソシアネートとの混合物からなることができる。

【0022】化学線によって架橋可能な層(A)は、本発明によれば、本質的に少なくとも1つのエラストマー系結合剤と、1つまたはそれ以上の共重合可能なエチレン性不飽和有機化合物と、光開始剤または光開始剤系と、必要に応じて他の助剤との混合物からなりかつ画像に依じての露光後に現像液によって洗浄除去可能である層である。

【0023】適当なエラストマー系結合剤の例は、エラストマー系高分子量結合剤、例えばポリアルカンジエン、ビニル芳香族化合物/アルカジエンの共重合体およびブロック共重合体、アルカジエン/アクリロニトリル共重合体、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/プロピレン/アルカジエン共重合体、エチレン/アクリル酸共重合体、アルカジエン/アクリル酸共重合体、アルカジエン/アクリレート/アクリル酸共重合体およびエチレン/(メト)アクリル酸/(メト)アクリレート共重合体である。

【0024】特に好適なものは、共役アルカジエン、例えばブタジエンまたはイソプレンおよびスチレンを重合された単位として含有するエラストマーである。

【0025】エラストマー系結合剤は、重合可能な層(A)中に(A)に含有されている成分の全体量に対して5~95重量%、有利に50~90重量%の量で存在する。

【0026】更に、本発明による使用すべき重合可能なレリーフ形成記録層(A)は、高分子量結合剤と相容性である、常用で公知の共重合可能なエチレン性不飽和有機化合物を(A)の全体量に対して1~60重量%、有利に2~50重量%、殊に3~40重量%の量で含有する。用語の相容性は、当該単量体が当該光重合可能なレリーフ形成記録層(A)中で曇りもたてず引き起こさないような程度にエラストマー系結合剤と直ちに混和可能であることを意味する。適当な単量体の例は、1価または多価アルコールの常用で公知のアクリレートおよびメタクリレート、アクリルアミドおよびメタクリルア

ミド、ビニルエーテルおよびビニルエステル、アリルエーテルおよびアリルエステルならびにフマル酸またはマレイン酸のジエステル、殊にアクリル酸および/またはメタクリル酸と1価アルコール、有利に多価アルコールとのエステル、例えばアクリル酸またはメタクリル酸とエタングリオール、プロパングリオール、ブタングリオール、ヘキサングリオールまたはオキサアルカンジオール、例えばジエチレングリコールとのエステル、またはアクリル酸またはメタクリル酸と3価または多価アルコール、例えばグリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリールまたはソルビトリールとのエステルである。特に好適な1価および多価のアクリレートまたはメタクリレートの例は、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリル(メト)アクリレート、ヘキサングリオールジメタクリレート、ヘキサングリオールジメタクリレート、エチレングリコールジ(メト)アクリレート、ブタン-1, 4-ジオールジ(メト)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メト)アクリレート、3-メチルペンタングリオールジ(メト)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メト)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メト)アクリレート、1, 1, 1-トリメチロールプロパントリ(メト)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メト)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メト)アクリレートおよびテトラエチレングリコールジ(メト)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メト)アクリレートまたはペンタエリトリールテトラ(メト)アクリレート、およびポリ(エチレンオキシド)ジ(メト)アクリレート、 $\omega$ -メチルポリ(エチレンオキシド)- $\alpha$ -イル(メト)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルアクリレート、グリセロール1モルと、エピクロロヒドリン1モルと、アクリル酸3モルとの反応生成物、ならびにグリシジルメタクリレートおよびビスフェノールAジグリシジルエーテルアクリレートである。

【0027】また、光重合可能なエチレン性不飽和有機化合物の混合物および例えば1価(メト)アクリレート、例えばヒドロキシエチルメタクリレートと、上記種類の多価(メト)アクリレートとの混合物も適当である。

【0028】(メト)アクリレート以外に、(メト)アクリルアミドの誘導体、例えばポリオール(例えばグリコール)のN-メチロール(メト)アクリルアミドエーテルも適当である。

【0029】エラストマー系結合剤および共重合可能なエチレン性不飽和単量体化合物とともに、化学線によって架橋可能な層(A)(=感光性記録層(A))は、1つまたはそれ以上の光開始剤、例えばベンゾインまたは安息香酸誘導体、例えば炭素原子数1~6の直鎖状または分枝鎖状モノアルコールのベンゾインエーテル、例え

ばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインn-ブチルエーテルおよびベンゾインイソブチルエーテル、対称または不斉に置換されたベンジルアセタール、例えばベンジルジメチルアセタールまたはベンジル1-メチル1-エチルアセタール、ジアリールホスフィンオキシド、例えば2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドまたはドイツ特許出願公開第2909992号公報に記載の2, 6-ジメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドもしくはアシルジアリールホスフィンオキシド、またはヒドロキシプロパン、例えば1-フェニル-2-メチル-2-ヒドロキシ-1-プロパンおよび1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンを含む。これらの化合物は、単独で使用することもできるし、相互の混合物としてかまたは共開始剤との組合せ物、例えばトリフェニルホスフィンと一緒のベンゾインメチルエーテル、3級アミンと一緒のジアシルホスフィンオキシドまたはベンジルジメチルアセタールと一緒のアシルジアリールホスフィンで使用することもできる。

【0030】前記化合物は、混合物で感光性記録層

(A)の全体量に対して0.001~10重量%、有利に0.1~5重量%、殊に0.3~2重量%の量で使用され、この場合光重合可能な単量体の存在は、量の決定に役割を演じる。

【0031】更に、一般に感光性記録層(A)の全体量に対して0.001~2重量%の量で添加することができる助剤は、光開始剤を吸収する化学線の範囲内で云うに値するほどの自己吸収を示さない熱重合抑制剤、例えば2, 6-ジ第三ブチル-p-クレゾール、ヒドロキノ

ン、p-メトキシフェノール、β-ナフトール、フェノチアジン、ピリジン、ニトロベンゼン、m-ジニトロベンゼンまたはクロルアニール；チアジン染料、例えばチオニンプルーG（カラーインデックス番号52025）、メチレンブルーB（カラーインデックス番号52015）またはトルイジンブルー（カラーインデックス番号52040）、またはN-ニトロソアミン、例えばN-ニトロソジフェニルアミン、または塩、例えばN-ニトロソシクロヘキシルヒドロキシルアミンのカリウム塩、カルシウム塩またはアルミニウム塩である。

【0032】また、適当な染料、顔料またはフォトクロミック添加剤は、記録層(A)の感光性混合物に該混合物に対して0.0001~2重量%の量で添加されていてもよい。これらの添加剤は、露光特性の制御、確認、露光結果の直接の監視または美的目的のために役立つ。このような添加剤の選択および量に対する前提条件は、該添加剤が熱重合抑制剤と同程度に混合物の光重合を殆ど損なわないことである。例えば、可溶性フェナジニウム染料、フェノキサジニウム染料、アクリジニウム染料およびフェノチアジニウム染料、例えばニュートラルレ

ッド（カラーインデックス番号50040）、サフラニンT（カラーインデックス番号50240）、ローダニルブルー、ローダミンDの塩またはアミド（塩基性バイオレット10）、ローダニルブルー、ローダミンDの塩またはアミド（塩基性バイオレット10、カラーインデックス番号45170）、メチレンブルーB（カラーインデックス番号52015）、チオニンプルーG（カラーインデックス番号52025）またはアクリジンオレンジ（カラーインデックス番号46005）、ならびにソルベントブラック3（カラーインデックス番号26150）が適当である。これらの染料は、化学線の不在下で染料を還元しないが露光時に励起された電子状態で染料を還元し得る十分な量の還元剤と一緒に使用することもできる。このような温和な還元剤の例は、アスコルビン酸、アネトール、チオ尿素、例えばジエチルアリルチオ尿素、殊にN-アリルチオ尿素、ならびにヒドロキシルアミン誘導体、殊にN-ニトロソシクロヘキシルヒドロキシルアミンの塩、有利にカリウム塩、カルシウム塩およびアルミニウム塩である。上記したように、これらの塩は、同時に熱重合抑制剤としても役立つ。還元剤は、一般に多くの場合に有用であることが証明されている付随的に使用される染料の量の3~10倍の添加量で混合物に対して0.005~5重量%の量で添加することができる。付加的に、配合物は、エチレン/アクリル酸共重合体の酸官能基を部分的または完全に中和する塩基を1~20重量%、有利に3~10重量%含有していてもよい。適当な塩基は、例えばアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アルコラートならびにアミンおよびアルカノールアミンである。特に好適な塩基は、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ブチルエタノールアミンおよびトリエタノールアミンである。

【0033】その成分からの本発明により使用すべき光重合可能なレリーフ形成記録層(A)の製造は、一般に成分を公知の混合法により混合し、この混合物を処理し、公知方法、例えば溶液中への注型法、圧延法または押出法により記録層(B)を生じさせることによって実施され、この場合これらの方法は、適当に互いに組み合わされてもよい。

【0034】化学線によって架橋可能な層(A)は、一般に200~8000μm、殊に500~6000μmの厚さを有する。更に、1~5μmの厚さを有することができかつ感光性記録層(A)の表面を粘着させない薄い酸素透過性層は、層(A)に塗布されていてもよい。IR線に対して敏感な層(B)は、層(A)に塗布されているかまたは有利に化学線によって架橋可能な層(A)に直接に塗布されており、この場合この層(B)は、現像液中で可溶性または分散性でありかつエラストマー特性を有する被膜形成結合剤中で750~20000nmの波長範囲内で高い吸光度および化学線範囲内で2.5以上の光学濃度を有する少なくとも1つの微粒状物質を

含有する層である。現像液は、水および／または水／アルコールまたは有機溶剤（混合物）であることができる。層（B）に相当であるエラストマー特性を有する結合剤は、水溶性であるかまたは水中で分散性である重合体、殊に共重合体であるか、または有機溶剤または溶剤混合物中で可溶性または分散性であるものである。水／アルコール混合物中で適当なアルコールは、メタノール、エタノール、n-プロパノールおよびイソプロパノールである。

【0035】水または水／アルコール混合物中で可溶性または分散性であるエラストマー特性を有する結合剤の例は、ポリビニルアルコール／ポリエチレングリコールグラフト共重合体（例えば、Hoechst 社からのMowiol（登録商標）GE597）であり、これは、1000～50000の分子量を有するポリエチレングリコール上にビニルアセテートをグラフトさせ、次いで加水分解を80～100%の程度に実施することによって得ることができる。

【0036】有機溶剤または溶剤混合物中で可溶性または分散性であるエラストマー特性を有する結合剤の例は、例えば常用の重縮合によって得ることができる熱可塑性ポリアミド樹脂であり、かつ例えばヘンケル（Henkel）社によってマクロメルト（Macromelt（登録商標））の名称で市販されている。上記した全ての商品は、それぞれ当該企業の出版物に詳細に記載されている。

【0037】層（B）のエラストマー特性を有する被膜形成結合剤は、IR範囲内で高い吸光度を有する物質を微粒状の形で含有する。このような物質の例は、種々の微粒状カーボンブラック種、例えばカーボンブラックFW2000、スペシャルブラック（special black）5、平均一次粒度13～30nmを有するデグッサ（Degussa）社からのプリンテックス（Printex（登録商標））Uである。エラストマー特性を有する結合剤および高いIR吸光度を有する物質を含有する溶液は、有利に使用され、この場合この溶液は、直接に層（A）に均一に塗布されかつ乾燥されるか、またはフィルム上に注\*

\*型され、乾燥され、かつ層（A）と貼り合わされる。このフィルムは、必要に応じて、剥離されることができる。

【0038】また、化学線に対して透明な剥離可能なシート、5～300μmの厚さを有しかつ例えばポリエチレンまたはポリエチレンテレフタレートからなる被覆シートは、層（B）に取り付けられていてもよい。

【0039】化学線に対する露光、現像および乾燥からなる処理過程は、例えばバスフ（BASF）社のナイロフレックス（nyloflex（登録商標））の使用説明書（IIR340705/1185）に詳細に記載されている。

【0040】IR線に対して敏感な層（B）は、IRレーザー、有利にNd-YAGレーザーを用いて画像に応じて書き込まれることができる。このことは、有利に板が取り付けられているドラム上で行なうことができる。

IR線に対して敏感でありかつエラストマー系結合剤およびその中に分散されたIR吸収剤からなる層（B）

は、本明細書中で有利であることが証明されている。この層のエラストマー特性により、非弾性材料を用いた場合と同様に、ドラム上に取り付けられた結果として延伸

されている板の表面は、損傷を受けない。デジタル情報の伝達後、化学線への均一な露光が実施される。このこ

とは、IRレーザーのドラム上で行なうことができるかまたは板は、取り除かれ、かつ全面露光は、常用の平面

状の露光装置中で実施される（例えば、BASF社からのF111露光装置）。次に、記録素子は現像される。例えば、バスフ（BASF）社から入手できるような市販の連続

型または回転型円筒状洗浄装置は、この目的のために使用することができる。層（B）に使用されているエラス

トマー特性を有する結合剤の化学に依存して、この層

（B）は、この層が層（A）の現像液中で不溶性または非分散性である場合には、必要に応じて前現像液中で除

去されていなければならない。例えば、次の現像液の組合せ物は、層（B）の化学に依存して有利であることが

証明された：

【0041】

【表1】

層（B）の結合剤	層（A）の溶解度	層（B）のための現像液
ポリビニルアルコール／ ポリエチレングリコール グラフト共重合体	有機溶剤または有機溶剤 混合物	水または水／アルコール
	水または水性系	水または水／アルコール
熱可塑性ポリアミド樹脂	有機溶剤または有機溶剤 混合物	有機溶剤または溶剤混合物 （前現像の必要なし）

現像剤として適当な有機溶剤混合物は、例えばペルクロロエチレン／ブタノール混合物またはニロソルブ（Nylösolv（登録商標））（炭化水素／アルコール混合物）で

ある。

【0042】前現像過程は、極めて簡単な方法で、例えばこの目的のために著しく有用であるバスフ（BASF）社

からの市販のパッド洗浄器具中で実施することができる。

【0043】現像後、記録材料は、乾燥過程にも施こされる。この場合、レリーフ層中になお含有されている現像液は、除去される。この場合にも、例えばバスフ（BASF）社からのものを含めて全ての市販の乾燥装置が適当である。

【0044】化学線での全面露光の間、空中酸素の存在は、意外なことに、極めて有利であることが証明される。

【0045】光重合は、光重合抑制剤として作用することが知られている酸素によって画像部分の端部、即ちその後の印刷部分で抑制され；画像部分の中央部では、抑制効果はそれほど大きくはない。それというのも、十分な化学線を得ることができるからである。その結果、それぞれの画像部分の直径は、実質的に減少される。換言すれば、IR融触によって生じるマスクからの1:1の伝達の代わりに、小さな面積での伝達が生じる。印刷の間、このことは、色調値の増加が極めて僅かであるという大きな利点をもつ。このことは、フレキシ印刷法の場合には、印刷版が彫刻ロールを介してインキ付けされ、次にインキが印刷版から印刷材料に転写されるので極めて有利であり、この場合この印刷材料は、硬質の型押ロールの周面を通過する。弾性のフレキシ印刷版は、圧縮され、この結果、この絞り過程により印刷板上のインキ付けされた面積よりも印刷された面積のほうが大きくなる。このことは、色調値の増加と呼称される。米国特許第5262275号明細書に記載されかつ感赤外線性層と化学線によって架橋可能な層との間に遮断層を有する感光性記録材料を使用する場合には、空中酸素からの阻止効果は、もはや大きくなく；この場合には、印刷過程で前記方法で製造された印刷版の色調値の増加も相応して大きくなる。

【0046】次の実施例により、新規の感光性記録素子の製造およびこの記録素子を用いて得られた印刷コピーについて詳説する。実施例中、部および百分率は、別記しない限り重量によるものである。

【0047】

【実施例】

比較例1：感光性記録層を米国特許第5262275号明細書の実施例2の記載から製造した。この感光性記録材料を真空ドラム上に取り付け、かつNd:YAGレーザー（波長1064nm）に露光した。IRレーザービームのスポット直径を10μmに調節した。これは、バーゼルーシェール（Baasel-Scheel）社製の露光装置である。次に、板をドラムから取り出し、かつFII露光装置（BASF社製）中で15分間全面露光した。その後、この板をバスフ（BASF）社製の回転型円筒状洗浄装置中でペルクロロエチレン/ブタノールの3:1混合物を用いて現像し、次いで60℃で2時間乾燥させた。選

択された印刷の図柄は、線54本/cmのスクリーン幅を有し、かつ3~95%の色調範囲を有していた。次に、このフレキシ印刷版を市販のフレキシ印刷機上に取り付け、ポリエチレンフィルムをアルコールインキで印刷した。次に、印刷されたコピーを実施例1および2と比較し目で見て評価した。

【0048】実施例1：IR光に対して敏感な水溶性層（B）をカーボンブラック3部（Degussa社製のPrintex U）およびポリビニルアルコール/ポリエチレングリコールグラフト共重合体4部（Hoechst社製のMowiol GE 597）を溶解することによって製造し、この場合このグラフト共重合体は、ビニルアセテートをポリエチレングリコール上にグラフトさせ、その後水80部およびプロパノール10部中で加水分解することによって得られた。溶液をポリエチレンテレフタレートシート上に注型する場合、良好な湿りを得るためにプロパノールを共溶剤として使用した。前記成分の組合せ後、微粒状分散液を得るために、分散液をディスペンサー（Ultra-Turrax）中で2時間処理した。こうして得られた分散液をポリエチレンテレフタレートシート（DuPont社製の125μmのMylar（登録商標））上に注型し、実際に乾燥後の層厚が5μmでありかつこの層の光学濃度が4~4.5であるように行なった。

【0049】このラミネートを常法で層（A）中にエラストマー系結合剤としてのスチレン/イソブレンブロック共重合体を含有しかつ有機溶剤で現像することができる多層板（例えば、DuPont社製のCyrel（登録商標）107および印刷板）と貼り合わせ、その後保護シートおよびその下にある剥離層（遮断層）をこの板からの剥離によって除去した。

【0050】保護シートが剥離された後、この感光記録材料を真空ドラム上に取り付け、かつNd:YAGレーザーで露光した（波長1064nm）。IRレーザービームのスポット直径を10μmに調節した。これは、バーゼルーシェール（Baasel-Scheel）社製の露光装置である。次に、板をドラムから取り出し、かつFII露光装置（BASF社製）中で15分間全面露光した。その後、この板をバスフ（BASF）社製の回転型円筒状洗浄装置中でペルクロロエチレン/ブタノールの3:1混合物を用いて現像し、次いで60℃で2時間乾燥させた。選択された印刷の図柄は、比較例1のものに相当した。次に、このフレキシ印刷版を市販のフレキシ印刷機上に取り付け、ポリエチレンフィルムをアルコールインキで印刷した。次に、印刷されたコピーを目で見て評価した。比較例1との直接の比較により、実施例1の色調値の増加は極めて僅かであり；微細な画像部分はよりいっそう微細な印刷を生じることが印象的で明らかに示された。一般に、実施例1により印刷されたコピーは、全ての点で比較例1の場合よりも実質的に良好である。

【0051】実施例2



13

I R光に対して敏感な層を実施例1の場合と同様に125 $\mu$ mのマイラー (Mylar (登録商標)) シートに施した。次に、感光性重合体層を接着剤形成成分の混合物を備えた支持体シートとI R光に対して敏感な層 (B) を備えたマイラーシートとの間に直接に押し出した。使用された光重合可能な材料 (=層 (A)) は、エラストマー系結合剤としてのカリフレックス (Cariflex) TR 110780部 (スチレン15%を含有するスチレン/イソブレン/スチレンブロッグ共重合体、Shell 社製)、架橋剤としてのヘキサンジオールジアクリレート10部、光開始剤としてのベンジルジメチルケタール1部、安定剤としての2,6-ジ-第三ブチル-p-クレゾール1部、オゾン亀裂防止剤としてのマイクロクリスタリンワックス1部 (Rheinchemie 社製のAntilux A 550) およびホワイトオイル8部からなる。押出法は、ドイツ特許出願公開第3147325号公報 (欧州特許第80665号明細書) に詳細に記載されている。

【0052】保護シートが剥離された後、この感光記録材料を真空ドラム上に取り付け、かつNd:YAGレー

14

ザーで露光した (波長1064nm)。I Rレーザービームのスポット直径を10 $\mu$ mに調節した。パーゼルーシェール (Baasel-Scheel) 社製の露光装置をこの目的のために使用した。その後に、板をドラムから取り出し、かつF I I I 露光装置 (BASF社製) 中で15分間全面露光した。次に、この板をバスフ (BASF) 社製の回転型円筒状洗浄装置中でペルクロロエチレン/ブタノールの3:1混合物を用いて現像し、次いで60℃で2時間乾燥させた。選択された印刷の図柄は、比較例1のものに相当した。その後に、このフレキシ印刷版を市販のフレキシ印刷機上に取り付け、ポリエチレンフィルムをアルコールインキで印刷した。次に、印刷されたコピーを目で見て評価した。比較例1および実施例1との直接の比較により、色調値の増加は実施例1の場合と比較可能であり; 微細な画像部分は極めて微細な印刷を生じることが明らかに示された。一般に、実施例2により印刷されたコピーは、全ての点で比較例1の場合よりも実質的に良好である。

10

フロントページの続き

(72)発明者 ハルトムート、ザンディヒ  
ドイツ、67227、フランケンタール、ヴィ  
ルヘルム-マイアーシュトラッセ、22パー  
(72)発明者 フリードリッヒ、ゴフィン  
ドイツ、67117、リムブルガーホーフ、ア  
ルベルト-アインシュタイン-シュトラ  
ッセ、33

(72)発明者 アルフレート、ライネンバッハ  
ドイツ、67161、ゲンハイム、ガルテンヴ  
ェーク、3  
(72)発明者 ハンス-ユルゲン、ニスルミュラー  
ドイツ、67063、ルートヴィヒスハーフェ  
ン、エシエンバッハシュトラッセ、40